



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111675540 B

(45) 授权公告日 2021.05.14

(21) 申请号 202010725178.8

C04B 35/622 (2006.01)

(22) 申请日 2020.07.24

C04B 35/645 (2006.01)

C01G 49/00 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111675540 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2020.09.18

CN 107675255 A, 2018.02.09

CN 108793259 A, 2018.11.13

(73) 专利权人 中国科学院地球化学研究所

CN 105973796 A, 2016.09.28

地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

US 2013171056 A1, 2013.07.04

US 2016114336 A1, 2016.04.28

专利权人 山东省地质科学研究所

Aijuan Zhang .et al. Twin Engineering

(72) 发明人 张珊熔 李增胜 何程程 孟勇

in Solution-Synthesized Nonstoichiometric

梁文 李和平

Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub> Icosahedral Nanoparticles for

Enhanced Thermoelectric Performance.

(74) 专利代理机构 贵阳易博皓专利代理事务所  
(普通合伙) 52116

《ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS》. 2018, 第28

卷(第10期), 全文.

代理人 田常娟

审查员 李命遥

(51) Int. Cl.

C04B 35/547 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种固相反应直接合成高纯度斑铜矿的方法

(57) 摘要

本发明公布了一种固相反应直接合成高纯度斑铜矿的方法,使用分析纯的硫化亚铜、硫化铜和分析纯的硫化亚铁按照摩尔比2:1:1称量,研磨混合均匀作为起始原料;将混合物粉末压成圆柱,端面用硫粉圆片盖住,按硫粉圆片-混合物圆柱-硫粉圆片顺序装入铂金-石墨双样品腔密封制成样品,并置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;在六面顶大压机进行高温高压反应,将反应后的圆柱样品取出,打磨抛光,超声清洗风干后放入惰性气体氛围保存。得到的斑铜矿为单一物相,无杂质。

1. 一种固相反应直接合成高纯度斑铜矿的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1、使用分析纯的硫化亚铜 $\text{Cu}_2\text{S}$ 、分析纯的硫化铜 $\text{CuS}$ 和分析纯的硫化亚铁 $\text{FeS}$ 按照摩尔比2:1:1称量,研磨混合均匀作为起始原料;

步骤2、使用粉末压片机将步骤1中的混合物粉末压成 $\Phi 5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 圆柱,使用粉末压片机将分析纯硫粉 $\text{S}$ 压成 $\Phi 5\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 的圆片,准备两个硫粉圆片;

步骤3、将步骤2中预压的混合物圆柱和硫粉圆片装入铂金-石墨双样品腔密封制成样品,样品腔从上到下装样顺序为硫粉圆片-混合物圆柱-硫粉圆片,制成样品,将制成的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质,所述铂金-石墨双样品腔的制作具体为:中空的石墨管和两端管口的石墨片组成石墨内腔,石墨内腔用铂金子母扣扣紧组成铂金外腔;

步骤4、将步骤3中装有样品的h-BN管组装在高压合成组装块中并放置在六面顶大压机进行高温高压反应,所述高温高压反应的温度为 $400^\circ\text{C}$ ,压力为 $0.2\text{GPa}$ ,反应时间为15分钟;

步骤5、将步骤4中反应后的样品取出,使用金刚石切刀将铂金切开,剥去铂金-石墨双样品腔,取出斑铜矿圆柱形块材样品;

步骤6、将斑铜矿圆柱形块材样品上下底面和侧面打磨抛光,并置于丙酮中超声清洗5分钟,风干后放入惰性气体氛围保存。

2. 根据权利要求1中所述的一种固相反应直接合成高纯度斑铜矿的方法,其特征在于,步骤3所述的装样过程具体为:将硫粉圆片-混合物圆柱-硫粉圆片样品置于石墨内腔中,再用外样品腔铂金子母扣密封形成双样品腔,再将双样品腔置于h-BN管中,用h-BN片密封,最后将h-BN管组装在高压合成组装块中。

3. 根据权利要求1中所述的一种固相反应直接合成高纯度斑铜矿的方法,其特征在于,步骤6所述获得的斑铜矿为单一物相,无杂质相。

## 一种固相反应直接合成高纯度斑铜矿的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种固相反应直接合成高纯度斑铜矿的方法,属于矿物学研究领域。

### 背景技术

[0002] 斑铜矿是一种常见的铜铁硫化物矿物,常呈致密块状或分散粒状与黄铜矿、辉铜矿等硫化物富集在热液成因的斑岩铜矿中,其铜含量高达63.3%,是提炼铜的主要矿物原料之一。斑铜矿由于铜含量较高,其化学性质较黄铜矿相对不稳定,在地表容易被风化氧化生成孔雀石和蓝铜矿。此外,斑铜矿的形成强烈地依赖于环境温度,温度较高时容易分解成辉铜矿、黄铜矿等硫化物。因此,天然斑铜矿成分非常复杂,经常含有辉铜矿、黄铜矿等共生矿物的显微包裹体。由于缺少高纯度斑铜矿的标样,使得斑铜矿的定量研究无法开展。而人工合成铜铁硫化物主要以水热法为主,但斑铜矿属于 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 复合价态型硫化物,实验条件难以控制。因此,探索斑铜矿的标样合成是定量研究斑岩铜矿的基础。

[0003] 固相反应法是材料领域的最基本的合成方法,是指将起始物高温烧结、通过固相扩散反应生成目标产物。最普遍的是将两种氧化物通过固相反应法生成目标产物,例如,将氧化铜 $\text{CuO}$ 和氧化锶 $\text{SrO}$ (氧化锶 $\text{SrO}$ 是由分解碳酸锶获得的)以摩尔比1:1混合,在 $980^\circ\text{C}$ 、12h通过固相反应法直接烧结生成铜氧化物 $\text{SrCuO}_2$ 。我们可以思考,能否通过类比 $\text{SrCuO}_2$ 的固相反应,将硫化亚铜 $\text{Cu}_2\text{S}$ 、硫化铜 $\text{CuS}$ 和硫化亚铁 $\text{FeS}$ 按照摩尔比2:1:1混合、利用固相反应直接烧结生成斑铜矿 $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ?事实上,由于硫化物较差的化学稳定性,该反应在实验上极难控制,原因在于,(1)完全区别于氧化物的固相反应, $\text{Cu}_2\text{S}$ 、 $\text{CuS}$ 和 $\text{FeS}$ 在空气中烧结会直接氧化生成 $\text{CuO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SO}_2$ ,无法生成斑铜矿 $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ 。(2)利用石英真空管封管技术可以有效解决部分材料易氧化的问题,例如,铁基超导111型 $\text{LiFeAs}$ 可以用锂粉 $\text{Li}$ 、铁粉 $\text{Fe}$ 和砷粉 $\text{As}$ 在真空管中直接烧结得到。然而,相比于较重的砷 $\text{As}$ ,硫 $\text{S}$ 单质具有极强的挥发性。高温烧结过程中,硫化物会发生自氧化还原进行脱硫反应,硫极易挥发、造成损失。烧结温度越高、烧结时间越长,脱硫反应越严重。因此,虽然真空管能够避免硫化物的氧化,但由于开放体系无法解决脱硫反应和硫单质挥发的问题,实际难以按照斑铜矿的理想配比进行固相反应,无法保证产物的纯度。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于针对上述问题,提供一种固相反应直接合成高纯度斑铜矿的方法,以解决目前斑岩铜矿定量研究的的技术难题。

[0005] 本发明的目的是通过下述技术方案实现的:一种固相反应直接合成高纯度斑铜矿的方法,包括以下步骤:

[0006] 步骤1、使用分析纯的硫化亚铜 $\text{Cu}_2\text{S}$ 、分析纯的硫化铜 $\text{CuS}$ 和分析纯的硫化亚铁 $\text{FeS}$ 按照摩尔比2:1:1称量,研磨混合均匀作为起始原料;

[0007] 步骤2、使用粉末压片机将步骤1中的混合物粉末压成 $\Phi 5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 圆柱,使用粉末压片机将分析纯硫粉 $\text{S}$ 压成 $\Phi 5\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 的圆片,准备两个硫粉圆片;

[0008] 步骤3、将步骤2中预压的混合物圆柱和硫粉圆片装入铂金-石墨双样品腔密封制成样品,样品腔从上到下装样顺序为硫粉圆片-混合物圆柱-硫粉圆片,制成样品,将制成的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

[0009] 步骤4、将步骤3中装有样品的h-BN管组装在高压合成组装块中并放置在六面顶大压机进行高温高压反应;

[0010] 步骤5、将步骤4中反应后的样品取出,使用金刚石切刀将铂金切开,剥去铂金-石墨双样品腔,取出斑铜矿圆柱形块材样品;

[0011] 步骤6、将斑铜矿圆柱形块材样品上下底面和侧面打磨抛光,并置于丙酮中超声清洗5分钟,风干后放入惰性气体氛围保存。

[0012] 进一步的,步骤3所述铂金-石墨双样品腔的制作具体为:中空的石墨管和两端管口的石墨片组成石墨内腔,石墨内腔用白金子母扣扣紧。

[0013] 进一步的,步骤3所述的装样过程具体为:将硫粉圆片-混合物圆柱-硫粉圆片样品置于石墨内腔中,再用外样品腔白金子母扣密封形成双样品腔,再将双样品腔置于,h-BN管中,用h-BN片密封,最后将h-BN管组装在高压合成组装块中。

[0014] 进一步的,步骤4所述高温高压反应的温度为400℃,压力为0.2GPa,反应时间为15分钟。

[0015] 进一步的,步骤6所述获得的斑铜矿为单一物相,无杂质相。

[0016] 本发明的有益效果是:

[0017] 1、设计全密闭双样品腔组装,通过控制高温高压反应条件来解决硫化物较差的化学稳定性,固相反应在实验上极难控制的问题。具体来说,高温高压条件使得石墨-铂金双样品腔组装形成一个完全密闭的系统,其作用在于:(1)石墨样品腔为内样品腔,高温高压下具有很强的吸附性和润滑性。它能够完全吸附样品腔内残留的氧,控制样品腔的氧逸度和还原性,确保硫化物不被氧化。同时,我们在样品上下底面所加硫片在高温下会挥发,而石墨腔内壁能够吸附所挥发的硫,在整个石墨-样品交界面形成一层硫的保护膜来控制硫逸度,利用硫挥发份饱和的环境来抑制硫化物的脱硫反应。此外,石墨样品腔具有很强的润滑性,能够很好的贴合在样品外壁,并且有效隔开样品和铂金外样品腔,避免硫化物直接接触腐蚀铂金。(2)铂金样品腔为外样品腔,高温高压下具有极强的延展性和可塑性。它包裹石墨样品腔形成完全密闭的系统,保证腔内硫无法向外界扩散。同时,石墨样品腔在温度压力梯度影响下,容易产生不规则形变,而铂金样品腔的可塑性确保样品腔为圆柱形,避免了不规则形变。此外,铂金样品腔有效隔开了石墨样品腔和传压介质h-BN,避免了高温下石墨在h-BN界面上的扩散。综合上述(1)和(2),我们设计的石墨-铂金双样品腔组装,以控制氧逸度和硫逸度为前提,在高温高压完全密闭的环境下,避免氧化以及脱硫反应来确保硫化物的稳定性,使得 $\text{Cu}_2\text{S}$ 、 $\text{CuS}$ 和 $\text{FeS}$ 能够按照摩尔比2:1:1反应生成 $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ 。

[0018] 2、除双样品腔的设计,高温高压反应条件控制也是固相法合成斑铜矿的关键因素。我们通过大量实验发现,压力0.2GPa,温度400℃,反应时间15min为最佳反应条件,理由在于:(1)斑铜矿属于海底热液成因矿物,能够在几百兆帕MPa的压力下稳定,但其高压稳定性远不如黄铁矿 $\text{FeS}_2$ ,目前报道黄铁矿能在上百吉帕GPa的压力下保持结构稳定,这使得较高的压力下会倾向黄铁矿的生成。如果压力过高,会发生副反应: $2\text{CuS}+\text{FeS}\rightarrow\text{Cu}_2\text{S}+\text{FeS}_2$ ,无法生成斑铜矿 $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ 。因此,我们设置反应压力为0.2GPa,与斑铜矿海底热液成因压力接

近,而这个压力也是六面顶压机能够设定的最低压力。(2) 由于温度梯度的原因,六面顶压机反应温度一般设置间隔最少为 $50^{\circ}\text{C}$ 。我们发现,设定反应温度为 $350^{\circ}\text{C}$ ,固相反应不完全。设定反应温度为 $450^{\circ}\text{C}$ ,产物除斑铜矿外,还有极少量的 $\text{FeS}_2$ 和黄铜矿 $\text{CuFeS}_2$ 。设定反应温度为 $400^{\circ}\text{C}$ ,固相反应较理想,产物为纯的斑铜矿,无杂相。(3) 由于压力能够大幅度降低反应活化能、促进反应速率,这使得 $\text{Cu}_2\text{S}$ 、 $\text{CuS}$ 和 $\text{FeS}$ 的固相反应能够在15min内快速进行,防止长时间烧结斑铜矿造成化学性质不稳定的因素。相比较,常压下的固相反应速率要慢得多,烧结时间一般不少于12h。

[0019] 下面通过具体实施例对本发明作进一步说明。

## 具体实施方式

[0020] 实施例

[0021] 一种固相反应直接合成高纯度斑铜矿的方法,包括以下步骤:

[0022] 步骤1、使用分析纯的硫化亚铜 $\text{Cu}_2\text{S}$ 、硫化铜 $\text{CuS}$ 和分析纯的硫化亚铁 $\text{FeS}$ 按照摩尔比2:1:1称量,研磨混合均匀作为起始原料;

[0023] 步骤2、使用粉末压片机将步骤1中的混合物粉末压成 $\Phi 5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 圆柱,使用粉末压片机将分析纯硫粉S压成 $\Phi 5\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 的圆片,准备两个硫粉圆片;

[0024] 步骤3、将步骤2中预压的混合物圆柱和硫粉圆片装入铂金-石墨双样品腔密封制成样品,样品腔从上到下装样顺序为硫粉圆片-混合物圆柱-硫粉圆片,制成样品,将制成的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

[0025] 步骤4、将步骤3中装有样品的h-BN管组装在高压合成组装块中并放置在六面顶大压机进行高温高压反应,温度为 $400^{\circ}\text{C}$ ,压力为0.2GPa,反应时间为15分钟;

[0026] 步骤5、将步骤4中反应后的样品取出,使用金刚石切刀将铂金切开,剥去铂金-石墨双样品腔,取出斑铜矿圆柱形块材样品;

[0027] 步骤6、将斑铜矿圆柱形块材样品上下底面和侧面打磨抛光,并置于丙酮中超声清洗5分钟,风干后放入惰性气体氛围保存。

[0028] 进一步的,步骤3所述将硫粉圆片-混合物圆柱-硫粉圆片样品在铂金-石墨双样品腔的组装过程具体为:

[0029] 步骤(1):在车床上加工内径 $\Phi 5\text{mm}$ 、外径 $\Phi 7\text{mm}$ 、高为8mm的石墨管。在车床上加工 $\Phi 5\text{mm}$ 厚度为1mm的石墨片两个,由石墨管和一对石墨片组成1mm厚的石墨样品内腔;

[0030] 步骤(2):加工白金子母扣,子口尺寸为内径 $\Phi 7\text{mm}$ 、外径 $\Phi 7.2\text{mm}$ 、高8.1mm,母口尺寸为内径 $\Phi 7.2\text{mm}$ 、外径 $\Phi 7.4\text{mm}$ 、高8.1mm;

[0031] 步骤(3):将石墨管-石墨片组成石墨样品腔、白金子母扣组成白金-石墨样品腔。两个硫粉原片放置在圆柱形样品的上下底面,置于石墨内样品腔中,然后整体再用白金子母扣密封;

[0032] 步骤(4):在车床上将大小为 $\Phi 12\text{mm}$ 的h-BN棒中心钻 $\Phi 7.4\text{mm}$ 的孔作成h-BN管,将装有硫粉圆片-混合物圆柱-硫粉圆片样品的白金-石墨样品腔塞入管中,两端拿 $\Phi 7.4\text{mm}$ 厚度为2mm的h-BN片密封,再将h-BN管组装在高压合成组装块中。

[0033] 步骤(4)将h-BN管组装在高压合成组装块的具体过程为:选取一块叶腊石块,在叶腊石块中心打一个 $\Phi 14\text{mm}$ 圆形通孔;在圆形通孔内套一个外径 $\Phi 14\text{mm}$ 、内径 $\Phi 12\text{mm}$ 的圆形

石墨加热管；在石墨加热管中间放置 $\Phi 12\text{mm}$ 的h-BN管密封的样品；将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封。

[0034] 进一步的，步骤6所述获得的斑铜矿为单一物相，无杂质相。

[0035] 以上显示和描述了本发明的基本原理、主要特征和优点。本行业的技术人员应该了解，本发明不受上述实施例的限制，上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理，在不脱离本发明精神和范围的前提下，本发明还会有各种变化和改进，这些变化和进步都落入要求保护的本发明范围内。本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等效物界定。